

DERWENT-ACC-NO: 1978-15227A
DERWENT-WEEK: 197808
COPYRIGHT 1999 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Optical glass contg. oxide(s) of boron, lanthanum and hafnium - and free of toxic components such as thorium and cadmium oxide(s)

PATENT-ASSIGNEE: OHARA OPTICAL GLASS MFG[OHARN]

PRIORITY-DATA: 1976JP-0077886 (July 2, 1976)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE
PAGES	MAIN-IPC	
JP 53004023 A	January 14, 1978	N/A
000	N/A	

INT-CL (IPC): C03C003/14

ABSTRACTED-PUB-NO: JP53004023A

BASIC-ABSTRACT: Optical glass of high refraction and low dispersion comprises in wt.% 9-47% B₂O₃ 10-60% La₂O₃ 0.1-25% HfO₂, 0-25% Y₂O₃, 0-50% Gd₂O₃ 0-40% Yb₂O₃ (whereby La₂O₃+Y₂O₃+Gd₂O₃+Yb₂O₃=25-68%) 0-10% SiO₂, 0-15% GeO₂, 0-20% TiO₂, 0-10% ZrO₂, 0-20% Nb₂O₃, 0-30% Ta₂O₃, 0-5% Al₂O₃ 0-20% PbO, 0-5% SnO₂, 0-20% In₂O₃, 0-30% Bi₂O₃, 0-35% WO₂, 0-10% of ≥ 1 MgO CaO SrO BaO and ZnO, 0-0.5% of ≥ 1 Li₂O, Na₂O and K₂O and 0-0.2% as F₂ of a fluoride by substituting one or more oxides of the above elements.

The optical glass is basically a B₂O₃-La₂O₃-HfO₂ glass, being free from hazardous substance like ThO₂ and CdO, and shows large Abbe numbers, with a refractive index of 1.70-2.00, thus being useful as lens for optical appts.

TITLE-TERMS:

OPTICAL GLASS CONTAIN OXIDE BORON LANTHANUM HAFNIUM FREE

TOXIC COMPONENT
THORIUM CADMIUM OXIDE

DERWENT-CLASS: L01

CPI-CODES: L01-A; L01-A01B; L01-A03A; L01-A03C; L01-A04;
L01-A06D; L01-A07;
L01-L05;

公開特許公報

昭53—4023

⑤Int. Cl.².

識別記号

⑥日本分類

庁内整理番号

④公開 昭和53年(1978)1月14日

C 03 C 3/14

21 A 22

7417—41

C 03 C 3/30

1 0 1

発明の数 1

審査請求 未請求

(全 4 頁)

⑤光学ガラス

⑦発明者 中原宗雄

相模原市小山1の15の46

②特 願 昭51—77886

⑦出 願 人 株式会社小原光学硝子製造所

②出 願 昭51(1976)7月2日

相模原市小山1丁目15番30号

⑦発明者 小森田藤夫

⑦代理人 弁護士 羽柴隆

八王子市東浅川町202

明 細 書

1. 発明の名称 光学ガラス

2. 特許請求の範囲

重量%で、 B_2O_3 9~47%、 La_2O_3 10~60%、 HfO_2 0.1~25%、 Y_2O_3 0~25%、 Gd_2O_3 0~50%、 Yb_2O_3 0~40%、但し、 $La_2O_3 + Y_2O_3 + Gd_2O_3 + Yb_2O_3$ 25~68%、 SiO_2 0~10%、 GeO_2 0~15%、 TiO_2 0~20%、 ZrO_2 0~10%、 Nb_2O_5 0~20%、 Ta_2O_5 0~30%、 Al_2O_3 0~5%、 PbO 0~20%、 SnO_2 0~5%、 In_2O_3 0~20%、 Bi_2O_3 0~30%、 WO_3 0~35%、 MgO 、 CaO 、 SrO 、 BaO および ZnO の一種又は二種以上の合計量 0~10%、 Li_2O 、 Na_2O および K_2O の一種又は二種以上の合計量 0~0.5%、および上記各元素の一種又は二種以上の酸化物の一部又は全部と置換した弗化物の F_2 としての合計量 0~0.2%、からなる高屈折低分散光学ガラス。

3. 発明の詳細な説明

本発明は、光学性能を表示する屈折率 (N_d) - アッベ数 (ν_d) 直角座標上 (図1) において、屈折率 (N_d) が 1.70 ~ 2.00 の範囲にあり、屈折率に対するアッベ数が $N_d = 1.70$ 、 $\nu_d = 55$ と $N_d = 2.00$ 、 $\nu_d = 25$ との二点を結ぶ直線で示される値より大きい領域にある有害成分を含まない光学ガラスに関する。

カメラ等の光学機械用レンズには、光学設計上、高屈折低分散性光学ガラスの使用が適しており、この目的に使用するガラスの光学性能を高めるためには ThO_3 や CdO 等の成分を用いることが効果的である。しかし、これらの成分は有害であり、ガラスの製造に用いないことが要望されている。このため従来から種々の光学ガラス、例えば、 B_2O_3 - La_2O_3 - ZrO_2 および (又は) Ta_2O_5 系ガラスや B_2O_3 - La_2O_3 - Gd_2O_3 - Ta_2O_5 系ガラス等が開発されている。これらの系で必須成分として用いられる ZrO_2 や Ta_2O_5 は、ガラスの安定性を改善しつつ高屈折低分散性を維持する効果が知られている。しかし、 ZrO_2 は一般にガラス中への溶解

性が悪い、その効果を活用することが制限されており、また Ta_2O_5 は、一般に ZrO_2 に比しガラス中への溶解性が改善されガラスは安定化し高屈折性を維持するが、ガラスの低分散性を劣化させる等のため、上記の系等においては、安定な上に満足すべき十分高度な高屈折低分散性を有するガラスを得がたい欠点があつた。

本発明者等は、上述の欠点を解消する目的で鋭意試験研究を重ねた結果、 B_2O_3 - La_2O_3 系ガラスにおいて、安定性を高めつつ高度の高屈折低分散性を与え得る効果を有し、しかもガラス中への溶解性が良好なためその効果を十分発揮し得る成分として HfO_2 を導入することが最適であることをみいだした。本発明はこの知見に基づいてなされ、これにより上記の目的を達成することができる。

従来から、 B_2O_3 - La_2O_3 系ではガラス化範囲が極めて狭く、ガラスは不安定であることが知られている。しかし、本発明において、 B_2O_3 - La_2O_3 - HfO_2 系では一定の広がりを出すガラス化範囲があり、ガラスは安定化する。そして、このガラ

ス化範囲のうち、前記目標の光学性能を満たす組成範囲は、重量%で（以下重量%で示す）、 B_2O_3 32~40%、 La_2O_3 50~60%、 HfO_2 1.8~15%である。さらに、この三成分系に Y_2O_3 、 Gd_2O_3 、 Yb_2O_3 、 SiO_2 、 GeO_2 、 TiO_2 、 ZrO_2 、 Nb_2O_5 、 Ta_2O_5 、 Al_2O_3 、 SnO_2 、 In_2O_3 、 Bi_2O_3 および WO_3 の一種又は二種以上を加えることによつて、上記 B_2O_3 、 La_2O_3 および HfO_2 の各成分の組成範囲が前記目標の光学性能を満足しつつ、一層拡大し、より安定なガラスが得られることがわかつた。

本発明において、ガラスの光学性能に与える HfO_2 の効果、とくに分散性能に与える効果は、上記 ZrO_2 や Ta_2O_5 よりむしろ一層有効な La_2O_3 に極めて近似しており、従つて本発明のガラスは、屈折率に対する分散性能が従来得られなかつた高度な領域にまでおよぶ特徴がある。

本発明にかかる光学ガラスの組成範囲を示すつぎのとおりである。

即ち、 B_2O_3 9~47%、 La_2O_3 10~60%、 HfO_2 0.1~25%、 Y_2O_3 0~25%、 Gd_2O_3 0~50%、

Yb_2O_3 0~40%、但し、 $La_2O_3 + Y_2O_3 + Gd_2O_3 + Yb_2O_3$ 25~68%、 SiO_2 0~10%、 GeO_2 0~15%、 TiO_2 0~20%、 ZrO_2 0~10%、 Nb_2O_5 0~20%、 Ta_2O_5 0~30%、 Al_2O_3 0~5%、 PbO 0~20%、 SnO_2 0~5%、 In_2O_3 0~20%、 Bi_2O_3 0~30%、 WO_3 0~35%、 MgO 、 CaO 、 SrO 、 BaO および ZnO の一種又は二種以上の合計量 0~10%、 Li_2O 、 Na_2O 、および K_2O の一種又は二種以上の合計量 0~0.5%、および上記各元素の一種又は二種以上の酸化物の一部又は全部と置換した弗化物の F_2 としての合計量 0~0.2%。

上記のように各成分の組成範囲を限定した理由は下記のとおりである。

B_2O_3 は、9%より少ないと失透傾向が著しく増大し、安定なガラスになり得ず、また47%より多いと分相傾向が著しく増大し均質なガラスが得がなくなる。

La_2O_3 は、高屈折低分散性を高めるのに重要な成分であるが、その量が10~60%の範囲を超えて

増減すると、いずれの場合もガラスは失透傾向が増し不安定となる。

本発明において、 HfO_2 は、前述のとりの効果を有する重要な成分であるが、その量が0.1%より少ないとガラスの屈折率に対する低分散性能と安定性が劣化し、又25%より多いとガラスを熔融する際未熔融物を生じ均質なガラスをつくることが困難となる。

Y_2O_3 、 Gd_2O_3 および Yb_2O_3 はいずれも La_2O_3 と非常に類似した光学的性質をガラスに与え、しかもガラスを安定化するが、 Y_2O_3 と Yb_2O_3 の量が25%および40%をそれぞれ超えると、ガラスは失透しやすく不安定となり、又 Gd_2O_3 の量が50%を超えると分相を生じやすくなり均質なガラスが得がなくなる。さらに、これらの成分は La_2O_3 との合計量で25%より少ないと前記図1に掲げた目標の光学性能を満足することができず、又68%より多いとガラスは失透しやすく不安定となる。

SiO_2 と GeO_2 は、熔融の際いずれもガラスの粘性を高め失透傾向を減少させる効果があるが、

SiO_2 の量が10%を超えると、ガラスの溶解性が悪化し均質な製品を得がたくなり、又 GeO_2 の量が15%を超えると、ガラスは失透しやすくなる。

TiO_2 は、屈折率を高めガラスを安定化する効果があるが、その量が20%を超えると分散が高くなり、目標の光学性能が得られなくなる。

ZrO_2 は、前述の効果があるが、その量が10%を超えるとガラスを熔融する際、未溶解物を生じ均質なガラスが得がたくなる。

Nb_2O_5 は、ガラスを安定化し高屈折低分散性を与えるのに有効であるが、その量が20%を超えると目標の光学性能が得られなくなり、しかもガラスに着色を与えるので好ましくない。

Ta_2O_5 は、前述のようにガラスを安定化し高屈折性の維持に効果があるが、その量が30%を超えるとガラス中への溶解性が悪化し均質なガラスが得がたくなる。

Al_2O_3 は、ガラスを熔融する際、粘性を大きくし、ガラスの失透傾向と分相傾向および化学的耐久性を改善する効果があるが、その量が5%を超

えるとガラスはかえって失透しやすくなる。

PbO は、屈折率を高め SiO_2 原料のガラス中への溶解性を高める効果があるが、その量が20%を超えると失透傾向が増大するので好ましくない。

SnO_2 は、高屈折低分散性の維持とガラスの安定化に有効であるが、その量が5%を超えるとガラスを著しく着色するので好ましくない。

In_2O_3 および Bi_2O_3 は屈折率を高め失透傾向を減少させるのに有効であるが、 In_2O_3 の量が20%を超えると失透しやすくなり、又 Bi_2O_3 の量が30%を超えるとガラスを著しく着色するようになる。

WO_3 は、屈折率を高めガラスを安定化するのに有効であるが、その量が35%を超えると失透傾向と着色性が増大する。

MgO 、 CaO 、 SrO 、 BaO および ZnO は、光学性能の補正に用いることができ、又 SiO_2 原料のガラス中への溶解性を高める効果があるが、これらの成分の一種又は二種以上の合計量が10%を超えると急にガラスは失透しやすくなる。

Li_2O 、 Na_2O および K_2O は、 SiO_2 原料の溶

解性を高めるのに有効であるが、これらの成分の一種又は二種以上の合計量が0.5%を超えるとガラスは著しく失透しやすくなるので好ましくない。

又、本発明においては、上記各酸化物の一種又は二種以上の全部又は一部と置換して、例えば、 La 、 Y 、 Al 、 Pb 、 Mg 、 Ca 、 Sr 、 Ba 、 Zn 、 Li 、 Na および K 等の元素の弗化物を用い失透傾向を改善することができるが、これらの一種又は二種以上の弗化物成分に含まれる弗素の合計含有量が F_2 に換算して0.2%を超えると均質なガラスが得がたくなる。

つぎに、本発明の光学ガラスの実施組成例と原料熔融後のガラスの光学性能(Nd 、 Vd)を表1および表2にそれぞれ示す。

表2にみられるとおり、実施例のガラスは、いづれも ThO_2 、 CdO 等の有害成分を含まないにも拘わらず、それぞれの屈折率に対するアツペ数が大きく、従来得られなかつた高屈折領域にまでおよび高屈折低分散性能を示していることがわかる。

本発明の光学ガラスは原料を1250~1400℃で

白金るつぼ等を使用して熔融し、泡切れと攪拌を行つた後温度を降下させ、適当な温度で金型に流し込んでアニールすることにより容易に製造することができる。

4. 図面の簡単な説明

図1は本発明にかかるガラスの光学恒数の領域を示す。

出願人代理人 羽 柴 隆

表 1

(単位: 重量パーセント)

№	B ₂ O ₃	La ₂ O ₃	HfO ₂	Y ₂ O ₃	Gd ₂ O ₃	Yb ₂ O ₃	SiO ₂						
1	38.0	54.0	8.0										
2	39.0	57.0	4.0										
3	34.0	52.0	14.0										
4	34.0	56.0	10.0										
5	38.0	60.0	2.0										
6	28.0	14.0	8.0		50.0								
7	27.0	34.0	7.5	3.0	26.0		2.5						
8	30.0	45.0	11.0					GeO ₂ 14.0					
9	28.0	15.0	12.0			40.0	2.0					WO ₃ 3.0	
10	30.0	30.0	18.0			15.0	3.0					WO ₃ 4.0	
11	18.0	30.0	12.0			30.0	10.0						
12	30.0	25.0	20.0	25.0									
13	35.0	10.0	15.0	15.0	25.0								
14	22.0	30.0	14.0		31.0		3.0						
15	25.0	30.0	7.0	3.0	20.0	15.0							
16	21.0	32.0	16.0	2.0	27.0		2.0						
17	12.0	42.0	24.0					TiO ₂ 3.0	ZrO ₂ 3.0	Ta ₂ O ₅ 11.0	WO ₃ 5.0		
18	12.0	37.0	25.0					TiO ₂ 7.0	ZrO ₂ 3.0	Ta ₂ O ₅ 11.0	WO ₃ 5.0		
19	11.5	32.0	10.0		27.0		6.0						
20	12.0	42.0	23.0					TiO ₂ 20.0	ZrO ₂ 5.0	Ta ₂ O ₅ 3.0	WO ₃ 20.0		
21	21.0	49.0	5.0										

(単位: 重量パーセント)

№	B ₂ O ₃	La ₂ O ₃	HfO ₂	Y ₂ O ₃	Gd ₂ O ₃	Yb ₂ O ₃	SiO ₂						
22	32.0	58.0	5.0					Al ₂ O ₃ 5.0					
23	11.0	42.0	20.0				3.0		PbO 20.0			WO ₃ 4.0	
24	30.0	35.0	15.0		15.0					SnO ₂ 5.0			
25	14.5	39.0	13.5				3.0				Ta ₂ O ₅ 30.0		
26	11.0	30.0	20.0		29.0		6.0	In ₂ O ₃ 4.0					
27	11.0	42.0	23.0	6.0			3.0			ZrO ₂ 6.0	Ta ₂ O ₅ 9.0		
28	14.0	32.0	18.0				6.0			Bi ₂ O ₃ 30.0			
29	45.5	41.0	5.5						CaO 8.0				
30	9.0	43.0	19.0				4.0					WO ₃ 25.0	
31	10.0	33.0	5.0				3.0			ZrO ₂ 4.0	Ta ₂ O ₅ 10.0	WO ₃ 35.0	
32	32.0	25.0	10.0					In ₂ O ₃ 20.0	CaO 3.0				
33	35.0	36.0	0.1	5.0	19.0		3.5		CaO 1.0			Li ₂ O 0.4	
34	33.0	34.0	4.0	4.0	22.0		2.0			ZnO 1.0			
35	43.5	46.0	1.0				1.7		CaO 7.5			Na ₂ O 0.3	
36	40.0	41.5	7.0				2.5			H ₂ O 9.0			
37	30.0	48.0	8.0				4.5	In ₂ O ₃ 2.5		ZrO ₂ 7.0			
38	40.0	45.0	6.0						MgO 4.0	SnO ₂ 5.0			
39	43.0	46.0	1.0				1.7		CaO 8.0			K ₂ O 0.3	
40	20.0	30.0	12.0		29.5		8.0					La ₂ O ₃ 0.5	
41	30.0	50.0	5.0	8.0			2.0	Al ₂ O ₃ 4.8	AlF ₃ 0.2				
42	31.5	39.5	8.0	2.0	11.0		1.0	GeO ₂ 7.0		PbO 10.0	Bi ₂ O ₃ 15.0		WO ₃ 2.0
43	12.5	37.0	19.0				4.5			ZrO ₂ 10.0			
44	30.0	50.0	10.0										

表 2

№	Nd	√d
1	1.7281	52.7
2	1.7261	53.3
3	1.7292	51.7
4	1.7512	52.1
5	1.7311	53.3
6	1.7751	51.1
7	1.7811	50.8
8	1.7131	55.7
9	1.7826	49.5
10	1.7471	51.7
11	1.7930	49.3
12	1.7875	49.7
13	1.7592	51.1
14	1.8030	48.9
15	1.8096	50.7
16	1.8256	48.4
17	1.9551	35.7
18	1.9661	32.4
19	1.8720	43.0
20	1.9985	28.6
21	1.9263	32.5

№	Nd	√d
22	1.7390	52.6
23	1.9270	33.5
24	1.7642	48.2
25	1.8725	38.5
26	1.8725	45.6
27	1.9225	39.6
28	1.9130	35.7
29	1.7001	55.4
30	1.9456	37.1
31	1.9391	32.6
32	1.8120	34.5
33	1.7295	54.7
34	1.7432	53.2
35	1.7011	56.7
36	1.7023	54.8
37	1.7372	52.0
38	1.7184	53.5
39	1.7051	56.7
40	1.7911	49.2
41	1.7410	52.5
42	1.7282	54.5
43	1.9200	34.6
44	1.7917	47.3

図 1

